



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**
①0 **DE 195 38 821 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 08 G 12/40
C 08 G 12/30
C 08 G 12/32
C 08 G 12/34
C 08 G 12/38
C 04 B 24/30
// C 04 B 103:30

②1 Aktenzeichen: 195 38 821.6
②2 Anmeldetag: 18. 10. 95
④3 Offenlegungstag: 2. 10. 96

DE 195 38 821 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1
31.03.95 DE 195119258

⑦1 Anmelder:
SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

⑦2 Erfinder:
Weichmann, Josef, Dr., 84568 Pleiskirchen, DE;
Stadler, Aloisia, 83342 Tacherting, DE; Kern, Alfred,
Dr., 84558 Kirchweidach, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 27 29 528 C2
DE 25 05 578 C3
DE-PS 8 83 652
DE-AS 23 59 291
DE-AS 23 59 290
DE 23 56 637 B2
DE 44 00 801 A1

DE 36 09 802 A1
DE 17 45 441 A1
AT 3 49 960
AT 2 63 607
US 46 77 159
US 27 30 516
EP 03 36 165 A2
EP 02 38 930 A1
EP 02 19 132 A1
WO 94 26 797 A1

⑤4 Kondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen und deren Verwendung

⑤7 Es werden Kondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit wenigstens zwei Aminogruppen und Formaldehyd mit einem relativ hohen Gehalt an Sulfonsäuregruppen und einem geringen Gehalt an Formiat beschrieben, welche dadurch hergestellt worden sind, daß man
a) Amino-s-triazin, Formaldehyd und ein Sulfit im Molverhältnis 1 : 3,0 bis 6,0 : 1,51 bis 2,0 in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 60 bis 90°C und einem pH-Wert zwischen 9,0 und 13,0 so lange erhitzt, bis das Sulfit nicht mehr nachweisbar ist,
b) danach bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 6,5 und einer Temperatur von 60 bis 80°C die Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt bei 80°C eine Viskosität von 5 bis 50 mm²/s aufweist und
c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische Nachbehandlung bei einem pH-Wert von $\geq 10,0$ und einer Temperatur von 60 bis 100°C durchführt.
Die auf diese Weise hergestellten Kondensationsprodukte weisen eine hervorragende verflüssigende Wirkung in anorganischen Bindemittelmischungen, insbesondere auf Basis von Zement, und einen geringen Formiat-Gehalt auf.

DE 195 38 821 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Kondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit wenigstens zwei Aminogruppen und Formaldehyd mit einem relativ hohen Gehalt an Sulfonsäuregruppen und einem geringen Gehalt an Formiat sowie deren Verwendung als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel, insbesondere Zement.

Es ist bekannt, daß die Fließfähigkeit von Baustoffen auf Basis anorganischer Bindemittel wie Zement, Gips und Anhydrit durch Dispergiermittel erhöht werden kann. Durch die verbesserte Fließfähigkeit kann ein niedrigeres Wasser/Bindemittel-Verhältnis eingehalten werden, wodurch höhere Festigkeiten des erhärteten Baumaterials resultieren. Technische Bedeutung haben hierbei vor allem Umsetzungsprodukte auf Basis Melamin, Formaldehyd und Alkalisulfiten erlangt.

So werden in der DE-AS 23 59 291 Kondensationsprodukte aus Melamin, Formaldehyd und einem Alkalisulfit im Molverhältnis 1 : 2,8 bis 2,3 : 0,9 bis 1,1 beschrieben. Nach herkömmlicher Vorstellung, wie sie bspw. in der EP-A 59 353 beschrieben ist, reagieren hierbei Melamin und Alkalisulfit äquimolar unter Absättigung einer der drei Aminogruppen des Melamins zu sulfonierten Methylolverbindungen, die anschließend durch Abreaktion der beiden verbliebenen Aminogruppen des Melamins zu linearen Polykondensaten weiterkondensiert werden.

Zur Erzielung geeigneter Molekulargewichtsverteilungen, wie sie für die erstrebte Dispergierwirkung notwendig sind, ist deshalb die Einhaltung eines weitgehend äquimolaren Molverhältnisses von Melamin und Alkalisulfit von Bedeutung, wie es in der oben genannten DE-AS 23 59 291 durch das Verhältnis von Melamin zu Sulfit von 1 : 0,9 bis 1,1 gefordert wird.

Nur geringfügig erweitert wird dieser Bereich gemäß der japanischen Offenlegungsschrift 57/100 959, in der molare Verhältnisse von Melamin : Formaldehyd : Sulfit von 1,0 : 2,7 bis 3,3 : 0,9 bis 1,2 offenbart werden. Da die Alkalisulfiten das mit Abstand billigste Ausgangsmaterial zur Herstellung der Sulfonsäuregruppen enthaltenden Melamin-Formaldehyd-Harze darstellen, wurden später auch Produkte beschrieben, bei denen über das ideale 1 : 1-Molverhältnis von Melamin : Sulfit hinausgegangen wurde.

So sind bspw. in dem südafrikanischen Patent 78/2022 Kondensationsprodukte auf Basis Melamin, Formaldehyd und einem Alkalisulfit mit den Molverhältnissen 1 : 2,5 bis 4,0 : 0,2 bis 1,5 beschrieben. Ebenfalls bis zum Grenzmolverhältnis Melamin : Sulfit von 1 : 1,5 wird gemäß der EP-A 336 165 gegangen, die ebenfalls Sulfonsäuregruppen enthaltende Kondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit mindestens zwei Aminogruppen und Formaldehyd beschreibt. Allen diesen Druckschriften ist gemeinsam, daß entsprechend deren Offenbarung nicht über das Molverhältnis von Melamin Sulfit 1 : 1,5 hinausgegangen wird.

Fließmittel für anorganische Baustoffmischungen sind heute typische Commodity-Produkte und stehen aufgrund der billigeren Konkurrenz durch Sulfonsäuregruppen enthaltende Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte bzw. Lignosulfonate unter starkem Preisdruck. Eine weitere Verbesserung des Preis/Leistungsverhältnisses der Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Kondensationsprodukte ist aufgrund der oben angegebenen Grenzmolarverhältnisse, insbesondere von Melamin zu Sulfit, limitiert.

Es wurde entsprechend der EP-A 6 135 auch versucht, das relativ teure Melamin durch billigeren Harnstoff in den Molverhältnissen von Melamin : Harnstoff 0,75 : 0,25 bis 0,35 : 0,7 zu ersetzen, doch weisen diese Harze den Nachteil auf, daß unter den stark alkalischen Bedingungen in zementhaltigen Massen eine Spaltung der Kondensationsprodukte bis hin zur Emission von Ammoniak aus Harnstoff auftritt. Aus Umwelt- und Verbraucherschutzgründen sind solche Produkte deshalb heute nicht mehr verantwortbar.

Dagegen wäre eine weitere Erhöhung der Sulfonsäuregruppen im Kondensationsprodukt toxikologisch unbedenklich, doch konnte dies bisher nicht realisiert werden. Außerdem weisen die Sulfonsäuregruppen enthaltenden Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte entsprechend dem Stand der Technik einen relativ hohen Gehalt an Formiat auf. Nach den deutschen Richtlinien für die Erteilung von Zulassungen für Betonzusatzmittel (Fassung Juni 1993, Abschnitt 6, Punkt 2) werden bestimmte chemische Bestandteile in Betonzusatzmitteln begrenzt. Insbesondere dürfen Betonzusatzmittel keine Stoffe in solchen Mengen enthalten, die den Beton oder den Korrosionsschutz der Bewehrung (Beton oder Spannstahl) beeinträchtigen können. In diesem Zusammenhang werden Chloride, Thiocyanate, Nitrite, Nitrate und Formiate aufgeführt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Kondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit wenigstens zwei Aminogruppen und Formaldehyd mit einem relativ hohen Gehalt an Sulfonsäuregruppen und einem geringen Gehalt an Formiat zu entwickeln, die mit einfachen technischen Mitteln herstellbar und sowohl in ökonomischer als auch ökologischer Hinsicht vertretbar sind.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von Kondensationsprodukten gelöst, die dadurch hergestellt worden sind, daß man

- a) Amino-s-triazin, Formaldehyd und ein Sulfit im Molverhältnis 1 : 3,0 bis 6,0 : 1,51 bis 2,0 in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 60 bis 90°C und einem pH-Wert zwischen 9,0 und 13,0 so lange erhitzt, bis das Sulfit nicht mehr nachweisbar ist,
- b) danach bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 6,5 und einer Temperatur von 60 bis 80°C die Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt bei 80°C eine Viskosität von 5 bis 50 mm²/s aufweist und
- c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische Nachbehandlung bei einem pH-Wert von $\geq 10,0$ und einer Temperatur von 60 bis 100°C durchführt.

Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß man auf diese Weise Kondensationsprodukte mit hervorragender verflüssigender Wirkung und hohem Feststoffgehalt herstellen kann, die eine ausgezeichnete Lagerstabilität aufweisen.

Als weiterer überraschender Effekt muß die Tatsache gewertet werden, daß die erfindungsgemäßen Kondens-

sationsprodukte einen relativ geringen Gehalt an Formiat aufweisen, das während der alkalischen Kondensationsreaktion durch Cannizzaro-Reaktion aus Formaldehyd entsteht.

Die Kondensationsprodukte entsprechend der vorliegenden Erfindung sind gekennzeichnet durch ihr mehrstufiges Herstellungsverfahren. In der ersten Reaktionsstufe a) werden Amino-s-triazin, Formaldehyd und ein Sulfit in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 60 bis 90°C und einem pH-Wert zwischen 9,0 und 13,0 so lange vorkondensiert, bis das Sulfit nicht mehr nachweisbar ist. Die pH-Wert-Einstellung wird mit den üblichen alkalisch reagierenden Verbindungen, vorzugsweise Natronlauge, vorgenommen.

Als Amino-s-triazin werden bevorzugt Melamin aber auch Guanamine, wie z. B. Benzo- oder Acetoguanamin, eingesetzt.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, eine Mischung von Amino-s-triazin mit anderen Aminoplastbildnern zu verwenden, wobei bis zu 50 Mol-% der Mischung aus einem anderen Aminoplastbildner, wie z. B. Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid oder Guanidin(-Salze), bestehen können. Für den Fall, daß ein Teil des Amino-s-triazins durch andere Aminoplastbildner ersetzt wurde, gehen diese in das Molverhältnis mit ein.

Formaldehyd wird bevorzugt in Form seiner 30%igen wäßrigen Lösung (Formalin) eingesetzt. Es kann aber auch jede andere Form, wie z. B. Paraformaldehyd, verwendet werden.

Als Sulfitderivate finden bevorzugt die Bisulfite oder Pyrosulfite Verwendung. Man kann jedoch auch jederzeit auf das entsprechende Alkali- oder Erdalkalisulfit zurückgreifen.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß das Molverhältnis Amino-s-triazin Formaldehyd und Alkalisulfit 1 : 3,0 bis 6,0 : 1,51 bis 2,0 beträgt, denn nur auf diese Weise lassen sich Kondensationsprodukte mit einem relativ hohen Gehalt an Sulfonsäuregruppen und einem niedrigen Gehalt an Formiat herstellen. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis Amino-s-triazin zu Formaldehyd zu Sulfit 1 : 3,0 bis 4,0 : 1,51 bis 1,80 und das Verhältnis von Formaldehyd : Sulfit zwischen 1,8 und 2,4 : 1. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Konzentration der Ausgangskomponenten so eingestellt, daß der Feststoffgehalt des Endproduktes 30 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-%, beträgt.

Im Anschluß an die alkalische Vorkondensation (Reaktionsstufe a)) wird in der Reaktionsstufe b) im sauren pH-Bereich weiterkondensiert, und zwar bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 6,5 sowie einer Temperatur von 60 bis 80°C. Die pH-Wert-Einstellung erfolgt hierbei mit den üblichen sauer reagierenden Verbindungen oder Salzen, insbesondere Mineralsäuren. Aus Kostengründen ist Schwefelsäure hierbei besonders bevorzugt.

Die saure Kondensationsreaktion ist dann beendet, wenn die Viskosität der wäßrigen Lösung bei 80°C Werte zwischen 5 und 50 mm²/s, vorzugsweise 5 bis 25 mm²/s, erreicht hat. Die Messung der Viskosität erfolgt hierbei mit den üblichen Viskositätsmeßgeräten, z. B. einem Ubbelohde-Viskosimeter. Zum Abbruch der sauren Polykondensationsreaktion wird gemäß der Reaktionsstufe c) auf einen pH-Wert von 7,5 bis 12,0 eingestellt, was wiederum mit den üblichen alkalisch reagierenden Verbindungen, vorzugsweise Natronlauge, erfolgen kann.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, anstelle der pH-Wertumstellung eine thermische Nachbehandlung der Kondensationsprodukte im alkalischen Bereich bei einem pH-Wert ≥ 10 und bei einer Temperatur von 60 bis 100°C durchzuführen. Durch diesen Nachbehandlungsschritt läßt sich der Gehalt an freiem Formaldehydgehalt, der normalerweise zwischen ca. 0,2 und 0,3 Gew.-% liegt, noch weiter reduzieren und je nach Zeitdauer der Behandlung (in der Regel 0,5—3 Std.) auf $< 0,2$ Gew.-%, insbesondere $< 0,1$ Gew.-%, einstellen, wobei jedoch der Formiatgehalt geringfügig ansteigen kann.

Die auf diese Weise hergestellten Kondensationsprodukte weisen einen relativ geringen Formiat-Gehalt von $< 0,3$ Gew.-% auf und sind auch bei hoher Feststoffkonzentration lagerstabil, d. h. sie können problemlos mindestens ein Jahr bei Raumtemperatur gelagert werden. Aufgrund ihrer guten Verflüssigungswirkung eignen sich die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte hervorragend als Zusatzmittel für anorganische Bindemittelsuspensionen, insbesondere auf Basis von Zement, Kalk und Gips, wobei sie in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Bindemittelgehalt der entsprechenden hydraulisch erhärteten Baustoffmischungen (wie z. B. Mörtel, Beton oder Gips) eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiele

Allgemeine Vorschrift für die Herstellungsbeispiele 1 bis 5

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden Formaldehyd sowie Wasser vorgelegt und mit Natronlauge I alkalisch gestellt. Anschließend wird Melamin portionsweise eingetragen und danach Natronlauge II zugefügt. Im Falle der teilweisen Substitution des Melamins durch andere Aminoplastbildner werden diese nach dem Melamin eingetragen.

Anschließend wird das Sulfit ebenfalls portionsweise in die Reaktionslösung eingetragen und diese dann auf 70 bis 80°C aufgeheizt. Sobald Sulfit nicht mehr nachweisbar ist, wird die Lösung durch Zugabe der Schwefelsäure sauer gestellt. Man kondensiert bei 80°C bis die in Tabelle 2 angegebene Viskosität erreicht wird. Anschließend wird mit Natronlauge III auf pH-Werte zwischen 7,5 und 12,0 eingestellt (Beispiele 1 bis 4). Gemäß Beispiel 5 wurde nach Abschluß der Kondensationsreaktion noch eine thermische Nachbehandlung bei 80°C und einem pH-Wert $> 10,0$ (durch Zugabe von Natronlauge III) durchgeführt (Zeitdauer: 120 Min.), wobei der freie Formaldehydgehalt auf ca. 0,13 Gew. gesenkt wurde.

Tabelle 1 (Molverhältnisse)

Beispiel	Melamin	Formaldehyd	Natriumhydrogensulfit
1	1	3,33	1,53
2	1	3,60	1,70
3	1	3,70	1,90
4	1	3,80	2,00
5	1	3,33	1,53
6 (Vergleichs- beispiel)	1	3,00	1,00

Tabelle 2 (Einwaagen)

Einwaagen [g]	1	2	3	4	5	6 (Vergleichs- beispiel)
Formalin, 30 %ig	333,0	360,0	370,0	380,0	333,0	300,0
Wasser	55,0	45,0	60,0	70,0	55,0	156,0
Natronlauge I, 20 %ig	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Melamin	126,0	126,0	126,0	126,0	126,0	126,0
Natronlauge II, 20 %ig	16,8	16,8	16,8	16,8	16,8	16,8
Natriumdисульфит	145,35	161,5	180,5	190,0	145,35	95,0
Schwefelsäure, 10 %ig	100,0	130,0	130,0	130,0	100,0	50,0
Natronlauge III, 20 %ig	27,1	35,0	36,2	33,7	31,5	8,0
Ausgangsfeststoff [Gew.-%]	48,6	47,8	48,0	47,9	48,4	42,5
Endviskosität [mm²/s]	18,9	13,5	9,0	7,7	19,0	9,0
Feststoffgehalt der fertigen Lösung [Gew.-%]	45,9	45,9	45,1	45,1	45,7	39,8

Austestung

Der Nachweis der verflüssigenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Kondensate wurde in Anlehnung an DIN 1048 in Betonmischungen geführt. Dazu wurden folgende Betonmischungen hergestellt:

14,2 kg Sand 0 bis 4 mm
 2,3 kg Sand 4 bis 8 mm
 7,0 kg Kiesel 8 bis 16 mm
 9,5 kg Kiesel 16 bis 32 mm
 5,3 kg PZ 35 F

und das Ausbreitmaß 10 bzw. 40 Minuten nach Mischbeginn bestimmt.

Im Anschluß an die Messung der Ausbreitmaße wurden Prüfkörper mit $15 \times 15 \times 15$ cm Kantenlänge hergestellt und die Druckfestigkeit nach 24 Stunden sowie die Rohdichte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3 (Beton: Ausbreitmaß)

Zusatzmittel nach Beispiel	Dosierung [Gew.-%] bezo- gen auf Zement	W/Z	Ausbreitmaß [cm] a_{10} a_{40}		1 d-Druck- festigkeit [N/mm ²]	Rohdichte [kg/dm ³]
1	0,46	0,51	55,2	46,0	12,5	2,49
2	0,46	0,51	52,0	42,5	13,6	2,48
3	0,46	0,51	47,5	39,5	13,5	2,47
4	0,46	0,51	48,0	40,5	13,2	2,48
5	0,46	0,51	53,0	42,5	12,7	2,49
6 (Vergleichs- beispiel)	0,46	0,51	52,2	42,5	13,5	2,47
Blindwert	-		36,0	-	-	-

Zementfließmaß

Zur Durchführung des Zementfließmaßes wurden 300 g Zement und 150 g Wasser ($W/Z = 0,5$) verwendet. Der Zement wurde innerhalb einer Minute in das Wasser eingestreut und eine weitere Minute in Ruhe belassen. Nach intensiver manueller Durchmischung von 2 Minuten wurde der Zementleim anschließend in einen, auf einer trockenen, fettfreien, ebenen Glasplatte stehenden Vicatring (Innenmaß: $D = 75$ mm, $d = 65$ mm, $H = 40$ mm) randgleich eingegossen. Der Vicatring wurde sofort nach dem Einfüllen 2 cm hochgehoben und ca. 5 Sek. über dem auseinanderfließenden Brei gehalten. Der Durchmesser des Zementbreies wurde an zwei senkrecht zueinander liegenden Achsen bestimmt. Das arithmetische Mittel dieser beiden Meßwerte ist das Fließmaß in cm.

Tabelle 4 (Zementleim: Fließmaße)

Zusatzmittel nach Beispiel	Dosierung [Gew.-%] bezogen auf Zement	Fließmaß [cm]	5
1	0,3	23,5	
2	0,3	24,6	10
3	0,3	21,8	
4	0,3	22,6	15
5	0,3	23,6	
6 (Vergleichs- beispiel)	0,3	24,4	20
Blindwert	-	18,0	

Formiatgehalt

25

Der Formiatgehalt der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte wurde in wäßriger Lösung mittels Ionenchromatographie bestimmt.

Geräte:

30

- Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor und Suppressor, Dionex 2110
- Vorsäule AG 3, Dionex
- Trennsäule AS 3, Dionex
- Aufgabenschleife 50 µl
- Membranfilter 0,45 µm, Sartorius

35

Eluent:

0,0015 Mol Natriumhydrogencarbonat/l Wasser, dest., entgast.

40

Durchflußrate:

2,3 ml/min

Durchführung

45

Die Gehaltsbestimmung erfolgte mittels einer Kalibrierkurve, erstellt durch Formiat-Standardlösungen. Die Probelösungen wurden jeweils zweimal injiziert, wobei die Standardlösungen vor und nach der Probenreihe aufgegeben wurden. Zur Gehaltsbestimmung wurden jeweils die Mittelwerte verwendet.

50

55

60

65

Tabelle 5 (Formiatgehalt)

Beispiel	Formiat-Gehalt [Gew.-%]
1	0,22
2	0,29
3	0,16
4	0,24
5	0,25
6 (Vergleichs- beispiel)	0,45

Patentansprüche

1. Kondensationsprodukte auf Basis von Amino-s-triazinen mit wenigstens zwei Aminogruppen und Formaldehyd mit einem relativ hohen Gehalt an Sulfonsäuregruppen und einem geringen Gehalt an Formiat, dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Weise hergestellt wurden, daß man
 - a) Amino-s-triazin, Formaldehyd und ein Sulfit im Molverhältnis 1 : 3,0 bis 6,0 : 1,51 bis 2,0 in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 60 bis 90°C und einem pH-Wert zwischen 9,0 und 13,0 so lange erhitzt, bis das Sulfit nicht mehr nachweisbar ist,
 - b) danach bei einem pH-Wert zwischen 3,0 und 6,5 und einer Temperatur von 60 bis 80°C die Kondensation so lange fortsetzt, bis das Kondensationsprodukt bei 80°C eine Viskosität von 5 bis 50 mm²/s aufweist und
 - c) anschließend das Kondensationsprodukt auf einen pH-Wert von 7,5 bis 12,0 einstellt oder eine thermische Nachbehandlung bei einem pH-Wert $\geq 10,0$ und einer Temperatur von 60 bis 100°C durchführt.
2. Kondensationsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amino-s-triazin Melamin eingesetzt wurde.
3. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 50 Mol-% des Amino-s-triazins durch andere Aminoplastbildner ausgewählt aus der Gruppe Harnstoff, Thioharnstoff, Dicyandiamid oder Guanidin(-Salze) ersetzt wurden.
4. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Aminos-triazin : Formaldehyd : Sulfit auf 1 : 3,0 bis 4,0 1,51 bis 1,80 eingestellt wurde.
5. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Formaldehyd : Sulfit 1,8 bis 2,4 : 1 betrug.
6. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Ausgangskomponenten so eingestellt wurde, daß der Feststoffgehalt des Endproduktes 30 bis 60 Gew.-% beträgt.
7. Kondensationsprodukte nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffgehalt zwischen 40 und 50 Gew.-% liegt.
8. Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation in Stufe b) bis zu einer Viskosität von 5 bis 25 mm²/s bei 80°C fortgesetzt wurde.
9. Verwendung der Kondensationsprodukte nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel, insbesondere Zement, in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Menge des eingesetzten Bindemittels.
10. Verwendung der Kondensationsprodukte nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Bindemittelgehalt eingesetzt werden.